

JP2056250

D4

Publication Title:

CATALYST FOR REMOVING NITROGEN OXIDE IN EXHAUST GAS

Abstract:

Abstract of JP2056250

PURPOSE:To efficiently remove the nitrogen oxide in an exhaust gas by depositing catalyst components having a specific value of the enthalpy of forming oxides on a catalyst carrier having $pK_a \leq -3.3$ solid acid strength. **CONSTITUTION:**The carrier for the catalyst is obtd. by calcining the mixture composed of two kinds of metal oxides such as TiO_2/WO_3 , TiO_2/SnO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , and TiO_2/ZrO_2 at 600-900 deg.C after or without treating the mixture with H_2SO_4 or heteropolyacid, etc. Such a metal oxide which attains $-H_f$ (Kcal/oxygen gram atom) ≥ 80 , more preferably ≥ 100 enthalpy for forming the oxide is deposited at 0.1-10wt.% in terms of the oxide as an active component on the carrier for the catalyst, by which the catalyst for cleaning the exhaust gas is produced. The specific examples of the above-mentioned metal oxide includes Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , ZnO , etc. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A)

平2-56250

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月26日

B 01 J 35/02
 B 01 D 53/36
 B 01 J 23/10
 23/14
 23/30

1 0 2 Z 8017-4 G
 D 8516-4 D
 Z 8017-4 G
 Z 8017-4 G
 Z 8017-4 G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 排ガス中の窒素酸化物除去用触媒

⑯ 特 願 昭63-208665

⑰ 出 願 昭63(1988)8月23日

⑱ 発 明 者 吉 本 雅 文 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 仲 辻 忠 夫 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 永 野 一 彦 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内
 ⑰ 出 願 人 堺化学工業株式会社 大阪府堺市戎島町5丁1番地

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス中の窒素酸化物除去用触媒

2. 特許請求の範囲

固体酸強度が $pK_a \leq -3$ 、3の触媒用担体と酸化物の生成エンタルピーが $-\Delta H_f^\circ$ (kcal/酸素グラム原子) ≥ 80 である活性成分を含有する排ガス中の窒素酸化物除去用触媒。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分解

本発明は、ボイラー排ガス等の燃焼排ガス中に含まれる窒素酸化物を還元剤としてアンモニアを用いた接触還元法によって除去するにあたり、特に排ガス温度が、400℃～700℃の高温領域において好適な触媒に関する。

従来の技術

大気汚染防止を目的とした、ボイラー等燃焼排ガス中の窒素酸化物の除去方法に関し

今日では触媒を用いたアンモニアによる接触還元法が工業的に最も多く普及している。

この方法は排ガス中の窒素酸化物とアンモニアを触媒の存在のもとに反応させ、水と窒素とに還元処理する方法である。このための触媒としては、比表面積の大きな活性酸化チタンを担体として、これに活性成分として、酸化タンゲステン、酸化バナジウム、酸化鉄、あるいは酸化モリブデン、酸化スズなどを担持したものが知られている。

これら以外にも、例えば大きな比表面積を有する酸化アルミニウムを担体として、これに酸化タンゲステンや酸化バナジウムなどを担持した触媒も知られているが、重油や石炭燃焼ガスのような硫黄酸化物を含有する排ガスに対しては、その耐被毒性の点からいって酸化チタン担体の優位性はきわだっている。しかしながら、これら触媒が適用される好適な排ガス温度は、いずれの場合も250℃～400℃の限られた範囲

でしかない。排ガス温度が250℃以下の低温においては、酸性硫酸等の発生が避けられず、それらが後流機器の腐食の原因となり、同時に触媒の細孔閉塞などの劣化をもたらすことになる。排ガス温度が、400℃以上の高温ではNH₃の酸化によるNOの生成という逆反応が次第に優勢となり脱硝性能の著しい低下がもたらされる。同時にこの場合には、触媒の熱劣化も避けられない。

発明が解決しようとする課題

そこで、本発明者らは触媒の使用における上記問題点を解決するために鋭意研究した結果、とりわけ400℃～600℃の高温において好適な触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明による触媒の特徴は触媒用担体としてその固体酸強度が、 $pK_a \leq -3.3$ 、好ましくは $pK_a \leq -5.6$ となるものを使用することである。これらは種々の方法

原子) ≥ 80 、好ましくは、 ≥ 100 となるような金属酸化物を酸化物換算にて0.1～10%使用することである。これら金属酸化物の具体例を示すと以下の如くである。

Na₂O₅、Cr₂O₃、ZnO、CeO₂、Ta₂O₅、La₂O₃、~~HfO₂~~、
HfO₂ 等である。

上記した担体と活性成分を含有する触媒の製造法は公知の触媒製法を適宜選択すれば良く、又通常触媒製造時に使用される成形助剤、成形体補強体、無機繊維、有機バインダーなどを適宜使用してよいのは勿論である。第1の担体の固体酸強度が上記の範囲にある時には脱硝反応において、その酸点へのアンモニアの強い結合が期待され、これによって高温でのアンモニアの酸化によるNOの生成という逆反応を抑制することが可能となるものと考えられる。又、第2の活性成分酸化物の生成エンタルピーが

で得られる二成分系酸化物であって、その製法の1例を示すと以下の如くである。

①2種類の金属酸化物を混合したもの

②共沈反応により得られる2種の金属酸化物

③1種の金属酸化物に他の金属酸化物を含ませたもの

これら①、②、③いずれかで得たものをH₂SO₄、ヘテロポリ酸などで処理し、あるいは処理せずして600℃～900℃で焼成することにより得られる。

具体的には、TiO₂/WO₃、TiO₂/SnO₂、TiO₂/Al₂O₃、TiO₂/SiO₂、SiO₂/Al₂O₃、TiO₂/ZrO₂、ZrO₂/WO₃、Al₂O₃/ZrO₂、SiO₂/ZrO₂、TiO₂/ZnO等である。

このようにして得られた触媒用担体に対して活性成分としてその酸化物の生成エンタルピーが $-\Delta H_f^\circ$ (kcal/酸素グラム

上記範囲にある時は、この金属酸化物によって形成される活性点のNH₃に対する酸化力が適切にコントロールされ、N₂が生成しやすくなり、反応率をより向上させることが可能となると考えられる。

発明の効果

以上のように、本発明によれば触媒用担体の固体酸強度と、活性成分の金属酸化物の生成エンタルピーを適切に選択することによって排ガス温度が400℃～600℃の高温において好適な触媒を得ることができる。

実施例

以下に実施例と共に比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

濃度450g/l (TiO₂換算)の四塩化チタン(TiCl₄)水溶液111l (TiO₂として50kg)に、濃度100

g/l (SnO₂換算)の塩化第2スズ (SnCl₄)水溶液500l (SnO₂として50kg)を加え、混液とした。次いで、この混液に水を加え、全体の液量を1m³に希釈した。これらを攪拌下に70℃に昇温させ、pHが10.0になるまで約1時間を要して、アンモニア水を滴下し、TiO₂/SnO₂重量比が50/50となるような共沈水酸化物を得た。次に、これをろ過、水洗し、100℃で12時間乾燥させた。こうして得られた乾燥物を、6N-H₂SO₄、1m³に懸濁し、1時間攪拌した。次いでこれらをろ過し、脱水した後、600℃で3時間焼成してTiO₂/SnO₂2元酸化物とし、冷却後、サンプルミルにて粉碎し、粒度を調整した。次いで、セラミック・ファイバー製基材をこれら酸化物を含有するスラリー中(濃度500g/l)に浸漬し、過剰のスラリーを除去し、乾燥後500℃で3時間焼成した。

実施例4

実施例1.において、水酸化物の乾燥品を、200g/lのヘテロポリ酸(ケイ・タングステン酸 ー日本無機化学工業製)1m³中に懸濁し、1時間攪拌した以外は、実施例1.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例5

濃度450g/l (TiO₂換算)の四塩化チタン水溶液111kg (TiO₂として50kg)を、水で希釈し全体を1m³とし、攪拌しながら70℃に昇温させた。次にこれをアンモニア水を滴下し、pH6.0になるまで約1時間半を要して中和するに際し、先ずこのアンモニア水の一部に濃度30.0重量%(WO₃換算)の正タングステン酸アンモニウム(AMTの前駆体)18.5kgを混合したものをを用い、次いで残りのアンモニア水を用いて、TiO₂/WO₃重量比が、90/10となるよう

この時セラミック・ファイバー基材に担持された担体成分は、基材重量の2倍であった。次にこれを硝酸セリウム水溶液中に浸漬し、活性成分として酸化セリウム(CeO₂)を含浸させた後、100℃で12時間乾燥させ、更に500℃で3時間焼成し窒素酸化物除去用触媒を得た。この時含浸されたCeO₂は、担体重量に対して0.1%であった。

実施例2

実施例1.において、中和乾燥物を2N-H₂SO₄、1m³に懸濁する以外は実施例1.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例3

実施例1.において、中和乾燥物を0.2N-H₂SO₄、1m³に懸濁する以外は実施例1.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

な共沈水酸化物を得た。次にこれをろ過、水洗し、100℃で12時間乾燥し、さらに750℃で3時間焼成してTiO₂/WO₃2元酸化物とした。これらを冷却後、サンプルミルにて粉碎し、粒度を調整した。以下、CeO₂を0.2%とする以外は実施例1.と同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例6

実施例5.において、濃度30.0重量%(WO₃換算)の正タングステン酸アンモニウム41.7kgを用いて、TiO₂/WO₃重量比を80/20とする以外は実施例5.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例7

実施例5.において、濃度30.0重量%(WO₃換算)の正タングステン酸アンモニウム71.4kgを用いて、TiO₂/WO₃重量比を、70/30とする以外は

実施例5. と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例8

濃度450g/l (TiO_2 換算) の四塩化チタン水溶液111l (TiO_2 として50kg) に、濃度100g/l (Al_2O_3 換算) の塩化アルミニウム (AlCl_3) 水溶液500l (Al_2O_3 として50kg) を加え混液とした。次いでこの混液に水を加え全体の液量を1m³に希釈した。これらを攪拌下に70℃に昇温させ、pHが7.0になるまで約1時間を要してアンモニア水を滴下し、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比が50/50となるような共沈水酸化物を得た。次にこれをろ過、水洗し100℃で12時間乾燥し、さらに800℃で3時間焼成して $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2元酸化物とした。これらを冷却後サンプルミルにて粉砕し、粒度を調整した。次に以下 CeO_2 を5.0%とする以外は、実

WO_3 水溶液500l (ZrO_2 として50kg) を水で希釈し全体を1m³とした。次いでこれを攪拌下に70℃に昇温し、pHが7.0になるまで約1時間を要してアンモニア水を滴下し、水酸化ジルコニウムを得た。次に、これをろ過、水洗し、100℃で12時間乾燥した。次に、こうして得られた乾燥物に、濃度50重量% (WO_3 換算) のメタタングステン酸アンモニウム25.0kgを添加し、よく混練し、乾燥した。次に、これを800℃で3時間焼成し、 ZrO_2/WO_3 重量比が80/20となるような2元酸化物を得た。以下 CeO_2 を0.2%とする以外は、実施例1. と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例12

実施例11. において、濃度50重量% (WO_3 換算) のメタタングステン酸アンモニウム66.7kgを使用し、 $\text{ZrO}_2/$

実施例1. と全く同様にして、窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例9

実施例8. において、濃度100g/l (Al_2O_3 換算) の塩化アルミニウム水溶液1170l (Al_2O_3 として117kg) を用いて全体の液量を1.5m³に希釈し、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比を30/70とする以外は、実施例8. と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例10

実施例8. において、濃度100g/l (Al_2O_3 換算) の塩化アルミニウム水溶液56l (Al_2O_3 として5.6kg) を用いて、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 重量比を90/10とする以外は、実施例8. と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例11

濃度100g/l (ZrO_2 換算) のオキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}$

WO_3 重量比が60/40となるような2元酸化物とする以外は、実施例1.1. と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例13

実施例5. において、含浸する触媒活性成分を La_2O_3 とする以外は、実施例5. と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例14

実施例5. において、含浸する触媒活性成分を Ta_2O_5 とする以外は、実施例5. と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例15

実施例5. において、含浸する触媒活性成分を Nb_2O_5 とする以外は、実施例5. と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

実施例16

実施例5. において、含浸する触媒活性成

分を Cr_2O_3 とする以外は、実施例5.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

比較例1

実施例5.において、含浸する触媒活性成分を V_2O_5 とする以外は、実施例5.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

比較例2

実施例5.において、含浸する触媒活性成分を MoO_3 とする以外は、実施例5.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

比較例3

実施例1.において、中和乾燥物の H_2SO_4 処理を省略する以外は、実施例1.と全く同様にして窒素酸化物除去用触媒を得た。

以上のようにして得たそれぞれの触媒を反応器に充填し、窒素酸化物200ppm、アンモニア200ppm、水蒸気10容量%、酸素2容量%、二酸化炭素12容量%、二酸化イオウ800ppm、残部窒素からなる混合ガスを400℃～700℃にて、空間速度10675 hr^{-1} にて接触させて上記混合ガスから窒素酸化物(NO_x)を接触還元除去した。尚、窒素酸化物除去率は次式にて定義される。

$$\text{窒素酸化物除去率} = (\text{触媒層入口}\text{NO}_x\text{濃度} - \text{触媒層出口}\text{NO}_x\text{濃度}) / \text{触媒層入口}\text{NO}_x\text{濃度} \times 100 (\%)$$

又、各々の担体の酸強度と酸量は、n-ブチルアミン滴定法により測定した。この測定は以下のように行なった。まず、あらかじめ重量を精秤した50mlの共栓付き三角フラスコに試料を約1g秤とり、110℃で2時間乾燥した。乾燥後デシケーターにとり出し、冷却した後、試料重量を精秤

する。次に、約10mlのベンゼンを加え試料をよく分散させる。次に、第1表に示す各々の指示薬の0.1%ベンゼン溶液を滴下し、よく振り混ぜて一夜放置する。翌日、N/10n-ブチルアミンを1ml加え、よく振り混ぜた後2時間放置し、その変色を観察する。第1表に示す変色が観察されない時は、さらに1ml加え、同様の操作を繰り返し、変色が観察されるまで滴定を続ける。以上の結果を、第2表に示す。

第 1 表

Hammett指示薬	塩基性色	酸性色	pKa
m-ニトロクロルベンゼン	無	黄	-13.2
p-ニトロトルエン	無	黄	-10.4
アントラキノン	無	黄	-8.2
ベンザルアセトフェノン	無	黄	-5.6
ジシナマルアセトン	黄	赤	-3.0
クリスタルバイオレット	青	黄	+0.8
p-ジメチルアミノアゾベンゼン	黄	赤	+3.3
メチルレッド	黄	赤	+4.8
ニュートラルレット	黄	赤	+6.8

第 2 表

	融 担体の pK _a (Δ)	媒 活性種の $-\Delta H_c^\circ$ (Kcal/酸素当量原子)	反 応 温 度			
			400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
実施例 1	-13.2	116.5	88.2	93.1	95.2	77.7
" 2	-5.6	"	89.9	92.6	92.1	81.5
" 3	-3.0	"	90.2	93.6	88.5	70.1
" 4	-10.4	"	90.1	92.8	94.6	77.2
" 5	-13.2	"	90.6	93.8	95.9	83.3
" 6	-8.3	"	92.1	94.2	94.6	82.5
" 7	-5.3	"	92.1	93.9	90.8	79.5
" 8	-10.4	"	88.8	94.6	96.8	81.1
" 9	-8.3	"	90.2	95.2	95.1	78.5
" 10	-3.0	"	92.3	93.8	90.2	71.0
" 11	-13.2	"	91.1	93.2	96.3	83.0
" 12	-5.3	"	92.1	93.8	83.1	78.8
" 13	-13.2	152.7	90.2	92.2	94.5	83.2
" 14	"	100.0	89.9	93.1	94.8	83.3
" 15	"	92.6	90.9	93.9	94.6	80.2
" 16	"	83.9	91.1	93.1	90.2	71.0
比較例 1	"	74.6	92.0	86.0	55.9	25.3
2	"	65.0	93.1	85.8	62.6	36.1
3	+3.3	116.5	86.9	59.8	10.2	-30.8